

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3822733 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 22 733.9
㉑ Anmeldetag: 5. 7. 88
㉒ Offenlegungstag: 9. 2. 89

⑤① Int. Cl. 4:
C04B 37/00
H 01 M 10/39
C 03 C 8/24
C 03 C 3/091
// C03C 3/093

Behördeneigentum

DE 3822733 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
28.07.87 GB 17859/87

⑦1 Anmelder:
Lilliwyte S.A., Luxemburg/Luxembourg, LU

⑦4 Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:
Bugden, Walter George, Wollaton, Nottingham, GB;
Smith, Peter Raymond, Sherwood, Nottingham, GB

⑤4 Elektrochemische Zelle

Die Erfindung liefert ein Verfahren zur dichten Verbindung einer Alpha-Aluminiumoxid-Komponente mit einer Beta-Aluminiumoxid-Komponente in einer elektrochemischen Zelle unter Verwendung eines hochgradig borathaltigen Borsilikatglases. Das Glas enthält 10 bis 25 Masse-% B_2O_3 und 65 bis 75 Masse-% SiO_2 , wobei der Hauptmasseanteil des Restes Al_2O_3 und Alkalimetalloxid ist und das Glas höchstens 1 Masse-% Erdalkalimetalloxide enthält. Die Erfindung liefert auch eine hermetische Dichtung aus diesem Glas zwischen einer Alpha-Aluminiumoxid-Komponente und einer Beta-Aluminiumoxid-Komponente in einer elektrischen Zelle und eine solche Zelle, welche diese Dichtung aufweist.

DE 3822733 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur dichtenden Verbindung einer Alpha-Aluminiumoxid-Komponente mit einer Beta-Aluminiumoxid-Komponente in einer elektrochemischen Zelle, dadurch gekennzeichnet, daß man ein hochgradig borathaltiges Borsilikatglas verwendet, um die Alpha-Aluminiumoxid-Komponente mit der Beta-Aluminiumoxid-Komponente dicht zu verbinden, wobei das Glas 10 bis 25 Masse-% B_2O_3 und 65 bis 75 Masse-% SiO_2 aufweist und der Hauptmasseanteil des Restes aus Al_2O_3 und Alkalimetalloxid besteht und das Glas höchstens 1 Masse-% Erdalkalimetalloxide enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der B_2O_3 -Gehalt des Glases 12 bis 20 Masse-%, der SiO_2 -Gehalt des Glases 66 bis 73 Masse-%, der Al_2O_3 -Gehalt des Glases 3 bis 8 Masse-% beträgt und das Alkalimetalloxid im Glas im wesentlichen Na_2O ist und der Erdalkalimetalloxidgehalt des Glases geringer als 0,5 Masse-% ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der B_2O_3 -Gehalt des Glases 14 bis 17 Masse-%, der SiO_2 -Gehalt des Glases 67 bis 70 Masse-%, der Al_2O_3 -Gehalt des Glases 5 bis 7 Masse-%, der Na_2O -Gehalt des Glases 5 bis 10 Masse-% und der Erdalkalimetalloxidgehalt des Glases weniger als 0,3 Masse-% beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas ein Glas vom Typ Nr. 8245 der Schott Glaswerke ist.
5. Hermetische Dichtung zwischen einer Alpha-Aluminiumoxid-Komponente (22) und einer Beta-Aluminiumoxid-Komponente (24) in einer elektrochemischen Zelle (10), dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtung ein hochgradig borathaltiges Borsilikatglas ist, das 10 bis 25 Masse-% B_2O_3 und 65 bis 75 Masse-% SiO_2 enthält und der Hauptmasseanteil des Restes Al_2O_3 und Alkalimetalloxid enthält und das Glas höchstens 1 Masse-% Erdalkalimetalloxide aufweist.
6. Dichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas ein Glas des Typs Nr. 8245 der Schott Glaswerke ist.
7. Elektrochemische Zelle (10), dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Alpha-Aluminiumoxid-Komponente (22) und eine Beta-Aluminiumoxid-Komponente (24) enthält, die miteinander mittels eines Glases dicht verbunden sind, das ein hochgradig borathaltiges Borsilikatglas ist, das 10 bis 25 Masse-% B_2O_3 und 65 bis 75 Masse-% SiO_2 aufweist, wobei der Hauptmasseanteil des Restes Al_2O_3 und Alkalimetalloxide enthält und das Glas höchstens 1 Masse-% Erdalkalimetalloxide aufweist.
8. Zelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Alpha-Aluminiumoxid-Komponente ein Ring (22) aus Alpha-Aluminiumoxid ist, der mit der Mündung eines Rohres (24) dicht verbunden ist, das die Beta-Aluminiumoxid-Komponente darstellt, wobei die Zelle ein Gehäuse (18, 20) aufweist, das dicht mit dem Alpha-Aluminiumoxidring verbunden ist.
9. Zelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Natriumanode und in ihrem entladenen Zustand eine Kathode (16) aufweist, die als aktives Kathodenmaterial ein Übergangsmetall aus der Gruppe Fe, Ni, Cr, Co, Mn und Gemische dieser Übergangsmetalle oder einer Verbindung von zumindest einem dieser Übergangsmetalle mit einem oder mehreren Mitgliedern der Gruppe Kohlenstoff, Stickstoff, Bor, Silizium und Phosphor, aufweist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle. Insbesondere betrifft die Erfindung das Dichten bzw. die Herstellung einer dichten Verbindung zwischen Alpha-Aluminiumoxid und Beta-Aluminiumoxid in einer elektrochemischen Zelle.

Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren der dichten Verbindung einer Alpha-Aluminium-Komponente an eine Beta-Aluminium-Komponente in einer elektrischen Zelle bereitgestellt, das darin besteht, ein Borsilikatglas mit hohem Borgehalt zur dichtenden Verbindung der Alpha-Aluminium-Komponente mit der Beta-Aluminium-Komponente zu verwenden, wobei das Glas 20 bis 25 Masse-% B_2O_3 und 65 bis 75 Masse-% SiO_2 enthält und der Hauptmasseanteil des Restes Al_2O_3 und Alkalimetalloxide aufweist, wobei das Glas höchstens 1 Masse-% Erdalkalimetalloxide enthält.

Der B_2O_3 -Gehalt des Glases beträgt vorzugsweise 12 bis 20 Masse-%, insbesondere 14 bis 17 Masse-%. Der SiO_2 -Gehalt seinerseits beträgt vorzugsweise 66 bis 73 Masse-%, insbesondere 67 bis 70 Masse-%. Das Glas kann 3 bis 8 Masse-% Al_2O_3 , vorzugsweise 5 bis 7 Masse-% enthalten. Das Alkalioxid kann im wesentlichen Na_2O sein und kann 5 bis 10 Masse-% des Glases, vorzugsweise 7 bis 8 Masse-% bilden. Der Erdalkalioxidgehalt des Glases beträgt vorzugsweise weniger als 0,5 Masse-%, insbesondere weniger als 0,3 Masse-%. Das Glas kann 1 bis 3 Masse-% ZnO enthalten.

Es wurde gefunden, daß ein geeignetes Glas zur Verwendung beim Verfahren der vorliegenden Erfindung ein hochgradig borathaltiges Borsilikatglas ist, das unter der Warenbezeichnung SCHOTT von den Schott Glaswerken, Mainz, als Typ-Nr. 8245 erhältlich ist. Dieses Glas hat die folgende Zusammensetzung, auf Massebasis, bestimmt durch Röntgenfluoreszenzanalyse:

Bestandteil	Masseanteil (%)	
B ₂ O ₃	15,6	
SiO ₂	69,8	
Al ₂ O ₃	5,4	5
BaO	weniger als 0,1	
CaO	weniger als 0,1	
MgO	nichts	
K ₂ O	weniger als 0,1	
ZnO	2,0	10
Na ₂ O	7,2	

Die Erfindung erstreckt sich auch auf eine hermetische Dichtung zwischen einer Alpha-Aluminiumoxid-Komponente und einer Beta-Aluminiumoxid-Komponente in einer elektrochemischen Zelle, die ein Glas wie oben beschrieben enthält. 15

Weiterhin erstreckt sich die Erfindung auch auf eine elektrochemische Zelle, welche eine Alpha-Aluminium-Komponente und eine Beta-Aluminium-Komponente enthält, wobei die Komponenten mittels eines Glases der oben beschriebenen Art dicht miteinander verbunden sind.

In einer solchen Zelle kann die Alpha-Aluminiumoxid-Komponente ein Ring aus Alpha-Aluminiumoxid sein, der dicht mit der Mündung eines Rohres verbunden ist, das die Beta-Aluminiumoxid-Komponente darstellt, wobei die Zelle ein Gehäuse hat, das mit dem Alpha-Aluminiumoxidring dicht verbunden ist. 20

Die Zelle kann eine Natriumanode haben und kann eine Natrium/Schwefelzelle sein.

Statt dessen kann sie eine Natriumanode haben und, in ihrem entladenen Zustand, eine Kathode, welche als aktives Kathodenmaterial ein Übergangsmetall aus der Gruppe Fe, Ni, Cr, Co, Mn und Gemische davon aufweist, oder eine Verbindung von zumindest einem dieser Übergangsmetalle mit einem oder mehreren Mitgliedern der Gruppe Kohlenstoff, Stickstoff, Bor, Silizium und Phosphor, wobei das aktive Kathodenmaterial in einer elektrolytdurchlässigen, elektronisch leitfähigen, porösen Kathodenmatrix verteilt ist, die mit einem Natriumchloraluminat-Schmelzsalzelektrolyten imprägniert ist und Natriumchlorid darin in teilchenförmiger Form verteilt enthält. Solche aktiven Kathodenmaterialien auf Übergangsmetallbasis werden beim Laden zu den entsprechenden Chloriden chloriert. Somit sind im Falle metallischer Kathodenmaterialien die Chloride beispielsweise FeCl₂, NiCl₂, CrCl₂, CoCl₂ oder MnCl₂. In solchen Zellen kann das Gehäuse aus einem Metall sein, das wenigstens ebenso edel ist wie das Übergangsmetall der Kathode, und dieses Gehäuse und ein Metallverschluß für die Mündung des Beta-Aluminiumoxidrohres können an die Alpha-Aluminiumoxid-Komponente gedichtet sein, z. B. durch Thermokompressionsbindung oder durch Dichten mittels des oben beschriebenen Glases. 25 30 35

Das tatsächliche Dichten der Alpha-Aluminiumoxid-Komponente an die Beta-Aluminiumoxid-Komponente kann in jeder zweckmäßigen bekannten Weise durchgeführt werden. So kann das Glas als Pulver verwendet werden oder ein vorgeformtes Stück, z. B. ein Glasring, kann zwischen die jeweiligen Oberflächen aus Alpha-Aluminiumoxid und Beta-Aluminiumoxid, die miteinander dicht verbunden werden sollen, gelegt werden. In jedem Fall wird das Glas geschmolzen, um die Komponenten hermetisch miteinander abzudichten, und entsprechende Arbeitsweisen können angewandt werden, um die Alpha-Aluminiumoxid-Komponente mit dem Gehäuse und der Rohröffnung mittels Glas dicht zu verbinden. 40

Die Erfindung wird nun beispielsweise unter Bezugnahme auf die beigefügten schematischen Zeichnungen beschrieben. Fig. 1 zeigt einen schematischen Querschnitt einer elektrochemischen Zelle gemäß der Erfindung und Fig. 2 zeigt ein Detail der Dichtung zwischen dem Alpha-Aluminiumoxidring und dem Beta-Aluminiumoxidrohr einer alternativen Ausführungsform der Zelle von Fig. 1. 45

In der Zeichnung bedeutet die Bezugszahl 10 allgemein eine elektrochemische Zelle gemäß der Erfindung. Die Zelle ist in der Mitte in der Länge durchgebrochen gezeigt und hat im typischen Fall einen Außendurchmesser von etwa 50 bis 70 mm und eine Länge von etwa 200 bis 600 mm. Die gezeigte Zelle hat geschmolzenes Natrium als aktives Anodenmaterial 12, einen Salzschnmelzelektrolyten 14 aus Natriumaluminiumchlorid und eine Kathode 16, die im Elektrolyten 14 eingetaucht ist und in ihrem geladenen Zustand eine elektrolytdurchlässige poröse Eisenmatrix aufweist, die elektrisch leitfähig ist und Fe/FeCl₂ in verteilter Form darin als aktive Kathodensubstanz enthält. Die Matrix der Kathode 16 ist mit dem Elektrolyt 14 gesättigt und hat ausreichend fein verteiltes NaCl darin verteilt, um zu gewährleisten, daß in allen Ladungszuständen der aktiven Kathodensubstanz der Elektrolyt 14 stöchiometrisch genau NaAlCl₄ ist. 50 55

Die Zelle 10 hat ein Außengehäuse 18 aus Weichstahl mit einem Boden 20, um sie in aufrechtem Zustand zu unterstützen, wie dies gezeigt ist. Das Gehäuse 18 ist mit einem kreisförmigen Alpha-Aluminiumoxidisolationerring 22 dicht verbunden. Ein offenendiges Separatorrohr 18 aus Beta-Aluminiumoxid ist konzentrisch im Gehäuse 18 angeordnet, wobei das untere Ende des Rohres 24 geschlossen ist und das obere oder offene Ende des Rohres 24 Glas mit dem Alpha-Aluminiumoxidring 22 dicht verbunden ist. In dieser Beziehung sei festgestellt, daß der Ring im radialen Querschnitt rechteckig ist und er auf seiner axialen Innenfläche, d. h. seiner unteren oder seiner nach innen gerichteten Fläche wie in der Zeichnung gezeigt eine Umfangsnut 25 hat, in welche der Rand des offenen Endes des Rohres 24 eingreift und in welche dieser Rand mittels des erwähnten Glases vom Typ Nr. 8245 eingedichtet ist. Statt dessen kann der Rand durch dieses Glas in einen umfangsförmigen Rücksprung gedichtet sein, der längs der radialen Innenkante dieser Fläche des Rings 22 ausgebildet ist, beispielsweise indem man den Ring 22 wie als Detail in Fig. 2 gezeigt, mit einer Gegenbohrung versieht. Das offene Ende des Rohres wird durch eine Verschlußscheibe 26 verschlossen, die mit einem Glas mit der radial inneren Oberfläche 60 65

des Alpha-Aluminiumoxidringes 22 dicht verbunden ist. Ein Anodenanschlußstift 28 ist an das Gehäuse 18 geschweißt und ein Kathodenanschlußstift 30 geht durch eine abgedichtete mittige Öffnung in der Scheibe 26 nach unten in den Elektrolyt 14. Der untere Teil des Stiftes bzw. Stabes 30 ist in die Matrix der Kathode 16 eingebettet und befindet sich in elektrischem Kontakt damit. Die Matrix wirkt als Kathodenstromkollektor, während das Gehäuse 18 als Anodenstromkollektor wirkt. Es liegt ein Gasraum 32 über dem Anodenmaterial 12 vor und ein Gasraum 34 über dem Elektrolyt 14. Die gezeigte Zelle ist an einen äußeren Stromkreis durch die elektrischen Leitungen 36, 38, die jeweils mit den Stiftenden bzw. Stäben 28, 30 verbunden sind, angeschlossen.

Der Raum zwischen dem Gehäuse 18 und dem Rohr 24, der vom Anodennatrium 12 eingenommen wird, bildet ein Anodenabteil, und das Innere des Rohres 24 bildet ein Kathodenabteil. Diese Abteile sind voneinander durch das Separatorrohr 24 getrennt, und indem man das Rohr 24, das Gehäuse 18 und die Scheibe 26 dicht mit dem Alpha-Aluminiumoxidring 22 verbindet, ist das Gehäuse 18 in entsprechender Weise dicht mit der radial äußeren Oberfläche des Ringes 22 durch ein Glas verbunden.

Die Gesamtbeladungs-/Entladungsreaktion der Zelle kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Demgemäß wandert Natrium während der Entladung vom Anodenabteil zum Kathodenabteil durch den Separator 24 und wandert während des Beladens in entgegengesetzter Richtung.

Es wurde gefunden, daß dieses Glas vom Typ Nr. 8245, nämlich ein hochgradig borhaltiges Bordilicatglas, eine ausgezeichnete Abdichtung der Zelle, insbesondere eine dichte Verbindung des Ringes 22 mit dem Separator 24 in hermetischer Form bildet und gegen thermischen Schock bei den Betriebstemperaturen der Zelle (200 bis 350° C) beständig und chemisch beständig gegen die Zellenumgebung ist, insbesondere gegen Natrium und das Natriumaluminiumchlorid. Gläser, welche der Korrosion durch geschmolzenes Natrium widerstehen, widerstehen nicht notwendigerweise auch Natriumaluminiumchlorid.

- Leerseite -

10

808 866/451